

008934590

WPI Acc No: 1992-061859/ 199208

Wet hardening reactant type hot-melt adhesive for polyolefin - comprises polyethylene copolymer obtd. by reacting aliphatic polyisocyanate with polybutadiene system polyol and tackiness resin

Patent Assignee: SANSTAR GIKEN KK (SUNZ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 4008786	A	19920113			199208	B
------------	---	----------	--	--	--------	---

Priority Applications (No Type Date): JP 90111066 A 19900426

Abstract (Basic): JP 4008786 A

The adhesive is made of ethylene copolymer whose ethylene content is over 70%, terminal active NCO radical content urethane, precopolymer which is produced by reacting an excess aliphatic polyisocyanate cpd with water contg polybutadiene system polyol, and tackiness resin. The ethylene copolymer is pref an EVA copolymer whose ethylene content is over 80% or an ethylene-MMA copolymer.

The wet hardening reactant type hot-melt adhesive for polyolefin is made of an ethylene copolymer whose ethylene content is over 70% (25-40wt%), a terminal active NCO radical content urethane prepolymer (20-50wt%) and tackiness resin (25-40wt%).

USE/ADVANTAGE - The wet hardening reactant type hot-melt adhesive shows good adhesive properties (initial adhesive intensity and heat-resisting adhesive properties esp against low polar polyolefin adherents.

Dwg. 0/0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-8786

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月13日

C 09 J 175/04
123/08

J F H
J C B

7602-4 J
7107-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤

⑯ 特 願 平2-111066

⑰ 出 願 平2(1990)4月26日

⑱ 発 明 者 鶴 飼 正 樹 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

⑲ 発 明 者 服 部 善 哉 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

⑳ 出 願 人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号
社

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤

2. 特許請求の範囲

1. エチレン含量70%以上のエチレン共重合体、水添ポリブタジエン系ポリオールに過剰量の脂肪族ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性NCO基含有ウレタンブレポリマー、および粘着性付与樹脂から成ることを特徴とするポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤。

2. エチレン含量70%以上のエチレン共重合体が、エチレン含量80%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体あるいはエチレン含量70%以上のエチレン-メチルメタクリレート共重合体である請求項第1項記載のポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤。

3. エチレン含量70%以上のエチレン共重合体25~40重量%、末端活性NCO基含有ウレ

タンブレポリマー20~50重量%および粘着性付与樹脂25~40重量%から成る請求項第1項または第2項記載のポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤、更に詳しくは、エチレン共重合体をベースとし、これに水添ポリブタジエン系ポリオールを含む末端活性NCO基含有ウレタンブレポリマーを配合したことにより、特に低極性のポリオレフィン被着体に対しても優れた接着性(初期接着強度および耐熱接着性)を発揮する湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤に関する。

従来技術と発明が解決しようとする課題

従来よりホットメルト接着剤として、熱可塑性ポリマーに粘着性付与剤やワックス等を配合した非反応型のものや、熱可塑性ポリマーをベースとし、これに末端活性NCO基含有ウレタンブレポリマーを配合した、あるいは該ウレタンブレポリ

マーから成る湿気硬化性反応型のものが多用されている。たとえば、エチレン-酢酸ビニル共重合体に、低分子量ジオールとジイソシアネート化合物の反応で得られる末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマーおよび特定の粘着性付与物質を配合した湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤が知られている(特開昭 49-98445 号公報参照)。しかし、この接着剤は、低極性のポリオレフィン被着体への適用が示されているが、実用的な粘着性を発現するまでには至っていない。

課題を解決するための手段

本発明者らは、接着性に優れたポリオレフィン用ホットメルト接着剤を提供するため鋭意検討を進めたところ、上記反応型の三成分系接着剤において、水添ポリブタジエン系ポリオールと過剰量の脂肪族ポリイソシアネート化合物との反応で得られる末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマーを使用すれば、該ウレタンプレポリマーのポリオレフィンに対する親和性が高いことに基づき、ベース成分として他の特定エチレン含量のエチレ

接着性の低下が起る。

本発明で用いる末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマーは、水添ポリブタジエン系ポリオール(たとえば水添ポリイソブレンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール)に過剰量の脂肪族ポリイソシアネート化合物を、通常 NCO/OH 比が 2.7~4.6 となるように反応させることにより製造することができる。反応は通常、65~90℃、1~5 時間の条件が採用されてよい。なお、水添ポリブタジエン系ポリオールの一部を水添していないポリブタジエン系ポリオールに代用してもよいが、その代用割合は一般に 40~50% 程度に抑えるべきである。そうでないと、対ポリオレフィン親和性が低下する。

上記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4'-または 2,2,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチ

ン共重合体と、通常の粘着性付与樹脂を用いても、初期接着強度や耐熱接着性が大巾に改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、エチレン含量 70% 以上のエチレン共重合体、水添ポリブタジエン系ポリオールに過剰量の脂肪族ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマー、および粘着性付与樹脂から成ることを特徴とするポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤を提供するものである。

本発明で用いるエチレン含量 70% 以上のエチレン共重合体としては、たとえばエチレン含量 80% 以上、好ましくは 81~86% のエチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン含量 70% 以上、好ましくは 72~90% のエチレン-メチルメタクリレート共重合体が挙げられる。なお、かかるエチレン共重合体の各エチレン含量がその下限値を下回ると、下記ウレタンプレポリマーと相分離を起し、凝集力の低下、貯蔵安定性の低下、

レンジイソシアネート、またはこれらの多量体などが挙げられる。かかる脂肪族ポリイソシアネート化合物は、芳香族のものに比べて、極性が低く、系の相溶性を低下させないものである。

本発明で用いる粘着性付与樹脂としては、通常のものであってよく、たとえばロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、天然樹脂の水添物などが挙げられる。特に、ポリオレフィン被着体への密着性、およびエチレン共重合体やウレタンプレポリマーとの相溶性の点で C₁₅ 系脂肪族炭化水素石油樹脂もしくは水添テルペン樹脂などの脂環族の炭化水素系粘着性付与樹脂が好ましい。

本発明に係るポリオレフィン用湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤は、上述の三成分を必須とし、これらの一般的な配合割合は以下の通りである。

エチレン含量 70% 以上のエチレン共重合体 25~40 重量%、好ましくは 30~35 重量%

特開平 4-8786(3)

末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマー 20～50 重量%、好ましくは 30～40 重量%
 粘着性付与樹脂 25～40 重量%、好ましくは 30～35 重量%

また必要に応じて、上記必須成分以外に、通常の感温(粘度低下)剤(低分子量ポリエチレンなどのワックス類)、充填剤(ケイ酸誘導体、タルク、金属粉、炭酸カルシウム、クレー、カーボンブラックなど)、可塑剤、揺動剤(ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体など)、染料、硬化触媒、紫外線吸収剤、難燃剤、シラン化合物、脱水利等を適量配合してもよい。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

(1)末端活性 NCO 基含有ウレタンプレポリマー

分子量 2500 の水添ポリイソブレンポリオール(出光石油化学(株)製、エポール)100 部をコルベンに入れ、100℃で30分間加熱脱泡し、

様にしてウレタンプレポリマーを得、次いでこれを用いる以外実施例 1/(2)と同様にして湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤を得る。

接着試験

実施例 1 と比較例 1 のホットメルト接着剤について、被着体としてポリウレタンフォームと PE シートを用い、PE シートの片側に溶融塗布(溶融温度:実施例 1:120℃、比較例 1:120℃)して、両被着体を貼り合わせる。貼り合せてから 20℃、65%RH 雰囲気中 5 分後に、剥離強度(初期剥離強度、kg/25mm)と、700g/25mm 荷重のクリープ長さ(初期クリープ、mm)を測定する。また、貼り合せてから 20℃、65%RH 雰囲気中 1 週間後、次いで 100℃雰囲気中 100g/25mm 荷重で 1 時間のクリープ長さ(耐熱クリープ、mm)を測定する。これらの結果を表 1 に示す。

次いで 60℃に冷却後、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 48 部を加え(NCO/OH 比=2.9)、脱泡攪拌下 60～70℃で反応させて、末端活性 NCO 基含有量 6.5～7.5%のウレタンプレポリマーを得る。

(2)湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤

エチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン含量 81%、三井デュポンポリケミカル(株)製、EV-420)444 部、脂肪族 C、系炭化水素系粘着性付与樹脂(日本ゼオン(株)製、クイントン M-100)370 部および低分子量ポリエチレン(三井石油化学工業(株)製、ハイワックス 110P)74 部を加熱ニーダーにて 120℃で溶融、脱泡、攪拌し、100℃に冷却した後、上記(1)のウレタンプレポリマー 148 部を投入し、脱泡攪拌して湿気硬化性反応型ホットメルト接着剤を得る。

比較例 1

実施例 1/(1)において、水添ポリイソブレンポリオールの代わりに未水添ポリイソブレンポリオール(出光石油化学(株)製)を用いる以外は、同

表 1

	実施例 1	比較例 1
初期剥離強度 (kg/25mm)	2.0 CF	1.2 (50%AF)
初期クリープ (mm)	0	2.2
耐熱クリープ (mm)	4.5	落下

表中、CF:接着剤の破壊、AF:界面破壊

特許出願人 サンスター技研株式会社

代理人 弁理士 青 山 保 外 1 名